



WO9005006

Biblio

Desc

Claims

Page 1

Drawing

esp@cenet

**EXTRUSION OF HOLLOW FIBRE MEMBRANES****Patent**

Number: WO9005006

Publication

date: 1990-05-17

Inventor(s):KOPP CLINTON VIRGIL (AU); STREETON ROBERT JOHN WILLIAM (AU);
KHOO PAUL SOO-HOCK (AU)**Applicant(s):**

MEMTEC LTD (AU)

Requested**Patent:**

WO9005006

Application**Number:**

WO1989AU00480 19891110

Priority**Number(s):**

AU1988PJ01395 19881110

IPC

Classification: B01D13/04 ; B29C47/20 ; B29C47/88 ; B29K105/104 ; B29L23/22 ; C08J9/28

EC**Classification:**

B01D67/00H10D, B01D69/08, D01D5/24

Equivalents:BR8907137, BR8907138, CA2002798, CA2002799, CN1030169B,
CN1035927B, CN1043636, CN1049108, DE68914149D, DE68914149T,

DE68914156D, DE68914156T, DK166390, DK166490,

DK173864B, EP0408688 (WO9005007), A4, B1, EP0423249

(WO9005006), A4, B1, HK129694, HK129794, IE62001, IE62012,

JP2981752B2, JP2981770B2, JP3502180T, JP3502661T, KR153450,

KR154525, MX171938, MX173564, NO178289B, NO178289C,

NO178610B, NO178610C, PT92292, PT92293, WO9005007

Abstract

A process for making a polymeric, porous hollow fibre (21) by heating a mixture of a thermoplastic polymer and a solvent to a temperature and for a time for the polymer and solvent to mutually dissolve, then introducing the molten mixture into an extrusion head adapted to shape the hollow fibre. The shaped fibre is then cooled in the extrusion head to a temperature so that non-equilibrium liquid-liquid phase separation takes place to form a bi-continuous matrix of the polymer and solvent in which the polymer and solvent form two intermingled separate phases of large interfacial surface area. Finally, the solvent is removed from the polymer. The extrusion head for forming the above-mentioned polymeric, porous hollow fibre has an elongated body (17, 18) defining an axial passageway (11) for receiving a lumen-forming fluid (14) and a first annular passage (12) therearound for receiving the molten mixture (15) from which the hollow fibre (21) is formed. A second annular passageway (13) is radially outward of the first annular passageway (12) and receives a coating fluid (16). A third annular passageway (19) receives a cooling fluid and has means (20) for directing the cooling fluid towards the outer surface of the coating fluid (16). The porous polymeric material of the fibre produced by the above-mentioned process has a lacey or filamentous structure consisting of a plurality of polymer strands connected together at spaced apart locations along each strand.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

ATTORNEY DOCKET NUMBER: 5868-027
SERIAL NUMBER: To be assigned
REFERENCE: AF

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公表

⑪ 公表特許公報 (A)

平3-502180

⑫ 公表 平成3年(1991)5月23日

⑬ Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	審査請求 未請求	予備審査請求 未請求	部門 (区分) 2 (1)
B 01 D 69/08		8822-4D			
67/00		8822-4D			
B 29 C 47/00		7425-4F※			

(全 11 頁)

⑭ 発明の名称 中空繊維膜の押出

⑮ 特 願 平1-511618

⑯ 翻訳文提出日 平2(1990)6月29日

⑰ 出 願 平1(1989)11月10日

⑱ 国際出願 PCT/AU89/00480

⑲ 国際公開番号 WO90/05006

⑳ 国際公開日 平2(1990)5月17日

優先権主張 ⑳ 1988年11月10日㉑ オーストラリア (AU) ㉒ PJ 1395

⑳ 発 明 者 コツブ, クリントン・バージル オーストラリア国 ニュー・サウス・ウェールズ州 キヤフスル・ヒル, ツツクウエル・ロード 53

㉑ 発 明 者 ストリートン, ロバート・ジョー オーストラリア国 ニュー・サウス・ウェールズ州 ウインドソー, ドルムモンド・ストリート 33

㉒ 出 願 人 メンテイク・リミテッド オーストラリア国 ニュー・サウス・ウェールズ州 サウス・ウインドソー, ワン・メンテイク・パークウェイ (番地なし)

㉓ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外3名

㉔ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), BR, CH(広域特許), DE(広域特許), DK, FR(広域特許), GB(広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), NO, SE(広域特許), US

最終頁に続く

請 求 の 範 囲

- (1) 高分子多孔性中空繊維を製造する方法であって、
- 熱可塑性ポリマーおよび溶媒の混合物を、これらが相溶する温度まで相応の時間加熱する工程と、
 - 前記溶融混合物を中空繊維の造形に通した押出ヘッドに導入する工程と、
 - 押出ヘッド内において造形された繊維を、非平衡状態にある液相-液相の相分離が起こるような温度にまで冷却し、前記ポリマーおよび溶媒が大きな界面領域を有する二つの分離相が混合した状態を形成している二連続マトリックスを形成する工程と、
 - 前記ポリマーから前記溶媒を除去する工程とを具備する方法。
- (2) 中空部形成流体を、前記造形された溶融混合物の中空部に導入する工程をさらに具備する請求項1記載の方法。
- (3) 前記造形された溶融混合物の外表面周囲に被覆流体を導入する工程をさらに具備する請求項1または2記載の方法。
- (4) 前記被覆流体の周囲に冷却流体を導入する工程をさらに具備する請求項3記載の方法。
- (5) 前記押出ヘッドが、前記繊維が成形される第一温度帯と、その成形繊維を冷却および固化させる第二温度帯とを有する前記請求項のうちいずれか一つに記載の方法。
- (6) 前記中空部形成流体および前記被覆流体が前記第一温度帯にある押出ヘッドに導入され、また前記冷却流体が前記

第二温度帯にある押出ヘッドに導入される請求項5記載の方法。

(7) 前記繊維径が中空繊維形状の形成後減少し、初期繊維径に対する最終繊維径の比率が0.25~1.0の範囲である前記請求項のうちいずれか一つに記載の方法。

(8) 前記繊維が、前期冷却流体の直線速度とは異なる速度で押出ヘッド中を移動する請求項4記載の方法。

(9) 前記繊維が、前記冷却流体の平均速度の3~4倍近い速度で移動する請求項9記載の方法。

(10) 前記中空部形成流体が、窒素ガスまたは飽和蒸気である請求項2記載の方法。

(11) 前記冷却流体が、大豆油、パラフィン油、落花生油、胡麻油、ボレコ油、カラシ油、オリーブ油、セネカ油、ココナツ油、コーヒー油、菜種油、コーン油、綿実油、グリセリン、トリオレイン酸グリセリル、トリミリスチン、ジョッパ油、マカッサ油、ニーム油、ヒマシ油、葛根油、ベニ油、およびオレイン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、アラキドン酸、ペヘン酸、リグノセリン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、バクセン酸、およびそれらのグリセリンエステルと、それらのナトリウム塩、カリウム塩、およびカルシウム塩との混合物を含む群より選ばれたものである請求項3記載の方法。

(12) 前記冷却流体が、大豆油、水、パラフィン油、落花生油、胡麻油、ボレコ油、カラシ油、オリーブ油、セネカ油、ココナツ油、コーヒー油、菜種油、コーン油、綿実油、グ

特表平3-502180(2)

リセリン、トリオレイン酸グリセリル、トリミリスチン、ジョジョバ油、マカナー油、ニーム油、ヒマシ油、嘉福根油、ベニ油、およびオレイン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、アラキドン酸、ペヘン酸、リグノセリン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、バクセン酸、およびそれらのグリセリンエステルと、それらのナトリウム塩、カリウム塩、およびカルシウム塩との混合物を含む群より選ばれたものである請求項4記載の方法。

(13)前記冷却流体が、前記被覆流体と同一である請求項12記載の方法。

(14)前記中空部形成流体が、前記冷却流体および前記被覆流体と同一である請求項13記載の方法。

(15)前記中空部形成流体および前記被覆流体が、前記押出ヘッドに導入される以前に該溶融混合物の温度に加熱される請求項6記載の方法。

(16)前記ポリマーが、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリニフ化ビニリデン、ポリ二塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化フェニレン、ポリテフタル酸エチレン、ポリアクリロニトリル、および酢酸セルロースを含む群から選ばれたものである請求項1記載の方法。

(17)前記溶媒が、カチオン性、アニオン性、および非イオン性界面活性剤を含む群から選ばれたものである請求項1記載の方法。

(18)前記溶媒が、ノニルフェノキシエタノール、

アミンエトキシレート、ポリオキシエチレン(2)オレイルアルコール、セチル-オレイルアルコールのエチルオキシレート誘導体、エチレンオキシドとトール油の縮合物、高分子量脂肪族からの自己乳化誘導体、モノオレイン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、セスキオレイン酸ソルビタン、ポリオキシエチレン(POE)ヘキシタン脂肪族エステル、ポリオキシエチレンセチルオレイルアルコール、アトマー685(ATHER685)非イオン界面活性剤、ポリオキシエチレン(2)セチルアルコール、ポリオキシエチレン(2)ステリルアルコール、ポリオキシエチレン脂肪アルコール、ポリオキシエチレン(2)合成一級C₁₃/C₁₅アルコールを含む群から選ばれたものである請求項1記載の方法。

(19)前記繊維形成混合物が、酸化防止剤を含む前記請求項のうちいずれか一つに記載の方法。

(20)前記酸化防止剤が、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドキシベンジル)ベンゼン、および可溶性ヒンダードフェノールを含む群より選ばれたものである請求項19記載の方法。

(21)前記ポリマーがポリプロピレンであり、前記溶媒がノニルフェノキシエタノールであり、該溶媒中のポリマー濃度が15~50重量%である請求項1記載の方法。

(22)中空部形成流体を受容する輸送路を規定する延伸胴体部、中空状繊維を形成する溶融混合物を受容する前記輸送路周囲の第一環状流路、被覆流体を受容する前記第一環状流路の半径方向外側の第二環状流路、および冷却流体を受容する

第三環状流路と、前記被覆流体の外表面に前記冷却流体を指向させる手段とを具備する押出ヘッド。

(23)前記輸送路、前記第一環状流路、および前記第二環状流路が前記押出ヘッドの第一部分に位置し、前記第三環状流路が前記押出ヘッドの第二部分に位置する請求項22記載の押出ヘッド。

(24)前記押出ヘッドが前記第一および第二部分に連結した流路を有し、前記第三環状流路が前記連結流路の半径方向外側に位置してそれらの間に指向手段を有する請求項23記載の押出ヘッド。

(25)前記輸送路が、前記第一環状流路へ射出するノズルである請求項22記載の方法。

(26)前記ノズルが前記第一環状流路に関して該ノズルを中心に置いたため、その外面に多数の突起を有する請求項22記載の押出ヘッド。

(27)前記第一環状流路が、前記押出ヘッドの軸方向に向かって内方に先細である請求項22記載の押出ヘッド。

(28)前記第一環状流路が第一先細部および第二先細部を有し、第二先細部に比べ第一先細部の方が軸に対する角度がより大きい請求項27記載の押出ヘッド。

(29)前記輸送路および前記第一環状流路が、押出ヘッド内の同じ部分で終わる請求項22記載の押出ヘッド。

(30)前記第二環状流路が一定断面の第一部分と、前記輸送路の軸方向に先細である第二部分とを有する押出ヘッド。

(31)前記指向手段が先細の小孔を有する延伸された環状部

材であって、先細の傾斜が押出ヘッドを通る繊維の流れ方向に沿って外側に大きくなっている請求項24記載の押出ヘッド。

(32)中空状繊維形成装置であって、

(i) 該繊維を形成する溶融混合物を受容するための容器と、

(ii) 請求項22~31記載のうちいずれかの押出ヘッドと、

(iii) 前記溶融混合物を前記押出ヘッドに移動させる手段と、

(iv) 中空部形成流体を前記押出ヘッドに供給する手段と、

(v) 繊維被覆流体を前記押出ヘッドに供給する手段と、

(vi) 冷却流体を前記押出ヘッドに供給する手段と、

(vii) 前記溶融混合物、中空部形成流体、および被覆流体を実質上同じ温度に加熱する手段とを具備する装置。

(33)前記容器と押出ヘッドの間にフィルターをさらに具備する請求項32記載の装置。

(34)四個の押出ヘッドを具備する請求項32記載の装置。

(35)多数のポリマーストランドが各ストランドに沿って離開した場所で相互に結合されてなるレース状またはフィラメント状構造を特徴とする多孔性高分子材料。

(36)前記結合の大きさが当該結合位置におけるストランド断面よりも若干大きい請求項35記載の多孔性材料。

(37)前記各ストランドの長さが、該ストランド径の5~50

倍である請求項35または36記載の多孔性材料。

(38)前記ストランドのうち少なくとも幾つかの断面形状が円形である請求項35~37のうちいずれか一つに記載の多孔性材料。

(39)前記ストランドのうち少なくとも幾つかの断面形状が楕円形である請求項35~37のうちいずれか一つに記載の多孔性材料。

(40)前記楕円の長軸が短軸の少なくとも5倍である請求項39記載の多孔性材料。

(41)前記ストランドのうち少なくとも幾つかが軸配向し、その軸方向に相互結合したストランドによって通常楕円形の隙間が明確に形成される請求項35~40のうちいずれか一つに記載の多孔性材料。

(42)0.1~0.5 μm の細孔によって相互に結合した0.1~5 μm の多数のセルと、8~20 μm の多数の気泡とを含む構造を有する請求項22~28のうちいずれか一つに記載の多孔性材料。

(43)各気泡がかなり多数のセルと連結している請求項42記載の多孔性材料。

(44)前記レース状構造が、前記気泡間の空間を独占している請求項42または43記載の多孔性材料。

(45)一方向の材料の透過率が逆方向の透過率の3分の1である請求項35~44のうちいずれか一つに記載の多孔性材料。

(46)中空繊維形状である請求項35~45のうちいずれか

一つに記載の多孔性材料。

(47)請求項1記載の方法によって製造される高分子多孔性材料。

明 細 書

中空繊維膜の押出

技術分野

本発明は多孔性中空繊維膜の製造および特にそのような膜を成形する押出ダイの構造に関する。

背景技術

0.01~10 μm の範囲にある細孔を有する多孔性高分子構造は通常微細な濾過に使用される。このような構造は沈降技術を使って熱可塑性ポリマーから調製され、そして中空繊維または平坦なシートを含む様々な形状で成形され得る。

膜形成のための熱的沈降技術は高温の浴液中における熱可塑性ポリマー溶液の形成で始まる。その後、前記溶液は冷却され、当該ポリマー、浴液、この浴液中の該ポリマー濃度、および冷却速度に依る特定の温度で相分離が起こり、液体ポリマーが前記浴液から分離する。

本来溶液には浴液および溶質の存在が必要である。ここで浴液は逆発的な相を構成し、溶質はこの浴液中において分子レベルでランダムに分散している。このような状況はポリマー溶液では殆ど知られていない。長いポリマー鎖はそれ自身屈曲する傾向があり、それらが接触する他のポリマー鎖と一時的に相互作用を形成するかまたは結合する。これら相互作用は形成と破壊が連続的に起こり、次々に新しい相互作用が形成される。こうしてポリマー溶液が本来の溶液となるこ

とは殆どないが、本来の溶液と混合物の中間状態にある。

多くの場合、どれが浴液であるかおよびどれが溶質であるかを示すのも難しい。この技術分野においては、もしある相と他の相とが明白に混在せず、光学的に透明であるならば、ポリマーおよび浴液の混合物を溶液として呼ぶことが実務上容認されている。従って、通常、相分離は光学的に検出可能な分離の存在する点であると考えられる。

ポリマー、浴液、およびもしあれば他成分の熱混合物が、通常の蒸発における溶液または混合物のいずれでもないというさらに別の場合が存在する。これは表面活性剤が、ミセルのように配列した構造を形成するのに十分な濃度で存在する場合である。

米国特許明細書4,701,799号において開示された中空繊維成形装置は、ポリマーと、ポンプによって押出ダイに供給される前記ポリマーに関して不活性な液体との加熱溶液を包含する液槽を具備する。この中空繊維は、ノズルを通して前記溶液の不活性液体を含む紡糸管(spinning tube)に押出される。この繊維と不活性液体は大気中を通過し、同方向に且つ実質上同等のの直線速度で紡糸管に至る。

前記装置において該中空繊維は溶融状態で押出され、紡糸管内で成形される。このように不活性液体を溶融繊維に適用することは繊維表面の多孔度に対して逆効果となる。さらに紡糸管の使用は面倒で且つコスト高になる。

発明の開示

本発明の第一の面によると、

特表平3-502180 (4)

a) 熱可塑性ポリマーおよび溶媒の混合物を、これらが相溶する温度まで相応の時間加熱する工程と、

b) 前記溶融混合物を、中空繊維の造形に通した押出ヘッドに導入する工程と、

c) 押出ヘッド内において造形された繊維を、非平衡状態にある液相-液相の相分離が起こるような温度にまで冷却し、前記ポリマーおよび溶媒が大きな界面領域を有する二つの分離相が混合した状態を形成しているような二連続マトリックス (bi-continuous matrix) を形成する工程と、

d) 前記ポリマーから前記溶媒を除去する工程とを具備する高分子多孔性中空繊維の製造方法が提供される。

また本発明では、四重の同心円状流路が設けられた四層型共押出ヘッドを有する中空繊維製造用押出ダイ組立体が提供される。軸流路 (axial passage way) は中空部形成流体 (lumen forming fluid) を受容し、その外側の流路は膜を形成する前記ポリマーと界面活性剤溶媒の均一な混合物を受容し、さらに外側の同心円状流路は被覆流体 (coating fluid) を受容し、そして最も外側の流路は低温の冷却流体 (quench fluid) を受容する。

各流体は独立した計量ポンプによって押出ヘッドへ流送される。前記四成分は夫々別々に加熱され、断熱され且つ熱トレースされたパイプ (heat traced pipes) 中を流送される。この押出ヘッドは多くの温度帯を有する。前記中空部形成流体、膜形成濃厚溶液 (dope)、および被覆流体は、厳密に監視された温度帯において同温度に調整され、ここで該濃厚溶

液を構成する前記ポリマー溶液が形成される。前記冷却流体は冷却帯 (cooling zone) に導入され、ここでその濃厚溶液は非平衡状態の液相-液相の相分離を起こし、二液体の大きな中間界面を有する二連続マトリックスを形成する。この界面では前記ポリマー相が固相化し、その後小さな中間界面領域を持つ別々の相に凝集分離する。

前記中空繊維膜は、完全に成形された状態で押出ヘッドを出る。そして、膜製造方法に共通な押出後操作において、この膜から前記界面活性剤を除くこと以外は、更なる成形処理をする必要がない。最終形成膜から前記ポリマーに対する界面活性剤を除くために、このポリマーを溶解しない揮発性溶媒が使用される。

本発明の中空繊維膜は、レース状 (lacey) またはフィラメント状 (filamentous) 構造を特徴とする。本明細書において「レース状」という語は、その膜が、ストランドに沿った多くの箇所で多数のポリマーストランドが相互に結合することにより構成されていることを意味する。各結合点は該ストランド断面に比べ極僅かに大きい範囲を有する。各ストランドの長さはストランド径の 5~50 倍で、そのストランドの断面形状は円形から楕円形まで様々である。後者の場合、楕円の長軸が短軸の 5 倍にまでなり得る。レース状またはフィラメント状構造という表現は、二連続構造から誘導された三次元的な円筒状繊維束としても捉えられ得る。

本発明の好ましい中空繊維膜は、そのストランドが繊維軸方向に若干配向したレース状構造を有する。これは中空部が

スブローバック法 (lumenal gaseous blowback procedure) が該繊維を洗浄するのに実施されるとき、空隙の大きさを平均して増大させ、空隙内に留まる物質を容易に除去することを可能にするためである。これらの空隙は一般的に軸方向に伸びた形状で、前記ガスブローバックが適用されるとき、該空隙の大きさを該細孔が軸方向に延伸された形状から一般的な四角形に歪み、空隙の最小径が拡大する。このガスブローバックは該繊維をも延伸し、その空隙の最小径を増すこともあろう。

図面の簡単な説明

本発明をより容易に理解し、実践的な効果を得るために、ここで添付図面を参照する。これらの図面において、

Fig. 1 は本発明の押出ダイの概略図、

Fig. 2 は本発明の一態様による押出ダイ組立品 (assembly) の断面図、

Fig. 3 は Fig. 2 に示された押出ダイ組立品の上部即ち溶融ダイ部の拡大断面図、

Fig. 4 は Fig. 2 に示された押出ダイの下部即ち冷却管部の拡大断面図である。

Fig. 5 は Fig. 2 に示された押出ダイ組立品の溶融ダイ部における射出ノズルの拡大断面図、および

Fig. 6 は本発明の一態様による押出装置の概略図である。

Fig. 1 に概要図で示された押出ダイは、その上端に三つの同心円状流路 11、12 および 13 を有する。軸流路 11 は窒素ガスのような中空部形成流体 14 を流送し、内側環状流路 12 は高分子材料と界面活性剤の均一溶液 (または濃厚溶液) を流送し、また外側環状流路 13 は大豆油のような熱被覆流体 16 を流送する。前記中空部形成流体および被覆流体のいずれも流路 12 を流れる前記濃厚溶液中に存在する界面活性剤を含まない。Fig. 1 における太線は壁を示し、細線は前記異なる流体間の界面を示している。

前記押出ヘッド 10 の上部 17 は、厳密に監視された温度帯である。この熱帯 17 内において、前記被覆材料は形成された膜 21 上に被膜として残存し、当該膜 21 の表面の一部を溶解してこの膜上に多孔性表面を提供する。

前記熱帯 14 の下部には、環状冷却流体の流路 19 を通してポンプで送られる。冷却帯 18 が存在する。ここで冷却流体は低温の大豆油であっても良く、一定速度で冷却流路 19 を通してポンプで送られる。また、この冷媒または冷却流体は外気とは接さない。冷却流路 19 の内壁は前記冷却流体が通過する途端に開孔 20 を有する。押出ヘッド 10 の真下にはここで押出された膜 21 を受容する収集部がある。

本発明の一態様による押出ダイ組立品 30 は、第 2 図ないし第 5 図に示されており、ユニオン継手 33 によって連結された上部即ち溶融ダイ部 31 および下部即ち冷却管ダイ部 32 から構成されている。

Fig. 3 に拡大スケールで示された前記溶融ダイ部 31 は、膜を形成する濃厚溶液を受容する流入口 35、および被覆流体を受容する流入口 36 が穿設された胴体部 34 を有する。この胴体部は中央腔 37 を有し、その上端には中空部形成流

特表平3-502180 (5)

体を受容する軸流路39を有するクロージャープレート38が存在する。前記プレート38はボルト40によって胴体部34に固定され、そして“O”リング41によって密封されている。

前記本体34の中央腔37の内部には、前記プレート38に具設されたノズル部材42が存在する。軸流路39はノズル部材42の先端状先端43を通る下端において、その径が小さくなっている。ノズル部材42は、本体34において“O”リング44によって密封されている。前記流路39はFig.1の流路11に一致する。

前記濃厚溶液の流入口35は、ノズル42の外表面に形成された環状のチャンバー46に繋る濃厚溶液の流送路45に至る。濃厚溶液はチャンバー46から流路47に射出されるが、この流路47はノズル42の外表面およびダイブプレート50に形成された凹部49の間で明確に仕切られた先細の環状繊維形成管48に至る出口を有する。

Fig.3および5で見ることができよう、繊維形成管48は上方円錐部48aおよび下方円錐部48bを有する。この上方円錐部48aは、下方円錐部48bより垂直方向に対してより大きな角度で傾斜している。本例では、前記上方部の傾斜角が軸から30°~60°であり、前記下方部の傾斜角が軸から1°~10°である。本発明の好ましい態様では、軸からの傾斜角がノズル42の上方部において44°、ダイブプレート50の上方部において50°、ノズル42の下方部において3°、リングプレート50の下方部において5°である。先

8に通結させる。

“O”リング70は胴体部60についてディフューザー67を密封し、“O”リング71は連結プレート61についてディフューザー67を密封する。ディフューザー67の内腔68は胴体部60の内腔72に繋り、これはさらに射出管74の内腔73に繋る。

Fig.5は前記射出ノズル42の拡大図である。この射出ノズル42は、本例において、針80が多数の突起81を有するように修飾され、この突起81は針80自身をチャンバー48の自動的に中心に置くように機能する。

Fig.6に示された押出ライン図は、膜形成溶液即ち濃厚溶液を具備する溶液槽90を包含する。溶液槽90の周囲には、ライン92および93によって加熱オイル系（図示せず）に連結した加熱ジャケット91がある。溶液槽90からの濃厚溶液は、ギヤポンプ96によりライン94およびバルブ95中に流出する。前記ギヤポンプ96より、この濃厚溶液はライン99および100によって加熱オイル系に連結した加熱ジャケット98を有するフィルター97を通過する。このフィルター97の下流で、濃厚溶液のライン94は、四本のライン94a、94b、94cおよび94dに分岐し、夫々押出ダイヘッド101、102、103および104に至る。各押出ダイヘッドは、Fig.3に関連して詳しく記載された溶融部105およびFig.4に関連して詳しく記載された冷却管106を有する。直線107は、ダイヘッド101、102、103および104から押出された成形中空繊維を示してい

細の管48では、ネックダウン比（前記管48の底部における溶融濃厚溶液と最終形成繊維の径の比）が2.1~1である。このネックダウン比は1:4~10:1の範囲であり得る。

前記被覆流体の流入口36は、前記胴体部34の底部にある凹部および前記ダイブプレート50の底部にある凹部によって形成された環状のチャンバー52に繋る被覆流体の流送路51に至る。被覆流体は、チャンバー52からダイブプレート50に形成された流路53に射出されるが、この流路53は前記ダイブプレート50の底部およびリングプレート51の間の環状のチャンバー54に出口を有する。

前記リングプレート51はボルト55で胴体部34に固定されている。“O”リング56はリングプレート51、ダイブプレート50、および胴体部34の間を密封しており、そして“O”リング57はダイブプレート50および胴体部34の間を密封している。リングプレート51の軸部59の中央腔58は、前記中空部流体によって中空形状をとどめられ、また前記被覆流体によってコートされた成形繊維を受容する。

Fig.4に拡大して示された前記冷却管部32は、胴体部60とボルト62によってこれに固定された連結プレート61とを有する。“O”リング63は、胴体部60およびプレート61の間を密封する。胴体部60では、冷却流体の流入口64が、前記胴体部60に設けられた凹部66によって形成された冷却流体チャンバー65に至るようになっている。

前記凹部66には、軸状内腔68を有する冷却オイルディフューザー67がある。流路69はチャンバー65を内腔6

る。この中空繊維はリール上に巻き付けられる（図示せず）。

冷却流体を有する槽108は、ライン110および111によって加熱オイル系に連結した加熱ジャケット109を具備する。冷却流体は、ギヤポンプ114によりライン112およびバルブ113中に引き抜かれる。ポンプ114の下流において前記ライン112は四つのライン112a、112b、112cおよび112dに分岐し、前記ダイヘッド101、102、103および104の各冷却管部分106に至る。前記冷却流体は、この冷却管部分106を通過した後レザバール117に集められ、ライン118を通過して槽108に戻る。

中空部形成流体は、ライン119およびバルブ120を通過して導入される。バルブ120の下流においてライン119はライン121、122、123および124に分岐し、前記ダイヘッド101、102、103および104の各溶融部分105に至る。

この装置の種々のパイプ類は隔離されており、全てのパラメータはマイクロプロセッサによって制御されている。

発明を実施するための最良の形態

ここで、多孔性中空繊維の製造に関して、本発明をさらに記載する。

実施例1

ポリプロピレンのペレット2600g、テリクH2(TERIC H2) 7300g、および酸化防止剤エタノックス330 (Ethinox 330、ニクノックスおよびテリクは登録商標)を混合後さらに加熱

特表平3-502180 (6)

平均細孔径	0.20 μ m
50KPa 下での水透過率	> 40cc/min/m
降伏力	0.8 N
破断力	1.0 N
破断伸び	>150%
表面細孔幅 (公称)	1 μ m

上記のように形成された繊維の構造は、一般的にレース状であった。

このレース構造において、セル (cell) や細孔 (pores) のような先行技術の膜の記述に使われた用語を用いてその精密な性質を記述することはできない。米国特許第4,519,909号のような先行技術において、セルは球形に関し、細孔は円筒形に関する。ある点では、一つの空洞が他と交差するレース構造の部分が「セル」に相当し得るもので、実際の交差自身は「細孔」に相当する。位相幾何学的には、このようなレース構造の「セル」は近接する球体に関し、「細孔」とは相互の交差によって形成される円に関する。一方、先行技術においてセルとは分離した球に関し、細孔とは連結した円筒形に関する。

このような「細孔」および「セル」と同様に、レース構造はセルより大きな空洞である気泡を有し、これらはかなり多くの「セル」と連結している。このレース構造は、該気泡間の空間を占めている。

典型的なレース構造は、0.1~5 μ m の間にある実質上球形の「セル」を有し得る。これはこのセルと相互に連結して

することにより濃厚溶液 (dope) を形成した。テリク K2 は、ノニルフェノキシエトキシエタノールである。この濃厚溶液の温度を減圧下で保持しながら 220℃ より高くし、確実に該混合物が均一になるようにした。その後該濃厚溶液を温度 220℃ で前記四層流路を有するダイを通して押出した。

混合中前記溶液槽 90 は -96KPa の減圧下に保たれ、また前記オイル加熱系は 245℃ に維持された。溶液槽 90 の温度が 160℃ になったとき混合を開始した。以上の混合および加熱時間は 245 分間であった。押出中、前記中空部形成要素ガスを 200KPa に維持した。前記フィルター 97 は細孔の平均径が 20 μ m であり、フィルター前後の圧力降下は 50KPa であった。

中空部形成流体として要素を、被覆流体および冷却流体として大豆油を使用した。前記濃厚溶液の流速は 22cc/min、中空部形成流体用ポンプの流速は 1.6cc/min、被覆流体用ポンプの流速は 5.0cc/min、および冷却流体用ポンプの流速は 1750cc/min であった。

前記繊維の繊維質における該繊維の充実度 (circularity) は 95% で、破断伸びは 175% であった。この繊維の繊維質における該繊維の物性の特徴は以下の通りであった。

細孔	340 μ m
外径	640 μ m
充実度	
真円度 (concentricity)	
バブルポイント	>170KPa
0.16 μ m 以上の細孔比率	> 50%

いる 0.1~5 μ m の実質上円形の「細孔」を有する。この「細孔」もまた、前記セルを約 8~20 μ m の気泡に連結する。水透過性試験では、外部から中空部への典型的な繊維の透過率が中空部から外部への透過率の 3 分の 1 であることが示された。

ポリプロピレン/テリク K2 (TERIC K2) 溶液に関して本発明を説明してきたが、本発明がそれらに限定されないことが理解されるべきである。ヒマシ油を含むまたは含まない大豆油を、共溶液 (co-solution) として前記溶液に加えてもよい。また、テリク K2 に代わって、シンプロラム 35X2 (SYNPROLLAM 35X2) または BRIJ 92 が使用され得る。溶液は前記被覆流体に加えてもよい。

表面細孔の修飾は、温度調節および前記被覆流体の組成変化の両方によってなされ得る。細孔が軸方向に延伸され、且つ半径方向および円周方向に対称である膜が調整され得る。表面の多孔度は、半径の多孔性において、「スキン (skin)」の状態から半径方向に完全に等方性があるように変化し得るもので、更に膜の残部よりも多孔性である表面を有する状態 (逆に非対称性) まで変化し得る。

押出工程中、前記被覆流体は前記溶融ポリマー溶液とかなり混合する。これは該被覆流体がないときに、前記冷却流体が混合する場合に比べかなりの程度で混合する。前記被覆流体は、膜の表面多孔度を調節する。この被覆流体は、冷却流体の濃厚溶液に対する急冷効果を改善する。前記被覆流体は、分離され共押出されるが、前記の膜の押出および冷却共

押出の一部ではない。

繊維形成の正確な機構は明らかではないが、液相-液相二連体系は、二つの分離層になるための十分な時間が維持されるならば形成されるようである。この工程の間、前記系が形成され、レース構造ができ、引き続き相互に連結した細孔を有する略球形のセル段階が起こり得る。ここで使われるポリマーおよび溶液混合物によって前記セルの大きさの範囲は、冷却速度およびポリマーの多い相と少ない相との間の界面における表面張力に依存する。一方、該細孔の大きさは冷却速度と若干ポリマーの分子量にも依存する。

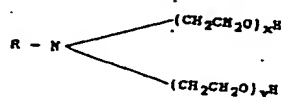
前記繊維は、前記冷却流体とはかなり異なった直線速度で冷却管内を移動することが注目される。延伸された繊維は、前記冷却流体の平均速度に比べ 3~4 倍速い速度で移動する。このような平均速度で計算された速度差は、該繊維が冷却流体の最高速度の約 2 倍の速度で移動することをも意味する。上記冷却流体の平均および最高速度は、繊維が存在しない速度として考えられている。

上記実施例は中空部形成流体として要素を使う場合について言及しているが、どのような飽和蒸気でも幅広く液体として使用可能である。要素 (または飽和蒸気) が使用されるとき、中空部表面の細孔を小さくし、より非対称性が生ずるような効果がある。飽和蒸気の使用は冷却時に細孔内で蒸気が凝縮し、前記冷却流体が多孔性壁を通過できるようになるであろう特性を有する。また固化した膜に対してある程度の機械的な圧縮を及ぼすであろう特性を有する。

本発明に好ましい熱可塑性ポリマーはポリプロピレンであるが、以下のポリマーを使うこともできる-

- (a) ポリブチレン
- (b) ポリニフッ化ビニリデン
- (c) ポリニ塩化ビニリデン
- (d) ポリアミド
- (e) ポリ塩化ビニル
- (f) ポリスチレン
- (g) ポリメタクリル酸メチル
- (h) ポリ酸フェニレン
- (i) ポリテフタル酸エチレン
- (j) ポリアクリロニトリル
- (k) 酢酸セルロース

テリク N2とは別に、使用可能な別の溶媒には下記一般式で表されるアミンエトキシレートのシンプロラム 35IX2 (SYNPROL AH35IX2) がある。



この化学式において $x+y=2\sim 50$ であり、そして R は C_{13} および C_{15} の脂肪基混合物 (C_{13} と C_{15} の比がおおよそ 70:30) で、該混合物の半分が直鎖状構造で残りの殆どが分枝状構造である。シンプロラム 35IX2 の場合は、 $x+y=2$ である。また別の使用可能な溶媒にはポリオキシエチレン (2) オレイル

冷却流体として使用され得る。この中空部形成流体は大豆油および豆油のような不活性ガス等幅広い範囲の物質から選ぶことができる。水はこの冷却流体として使われ得る。このような中空部形成流体、被覆流体および冷却流体として使うことのできる他の物質には、以下のものが含まれる:-

- (a) パラフィン油
- (b) 落花生油
- (c) 胡麻油
- (d) ボレコ油 (boleko oil)
- (e) カラシ油
- (f) オリーブ油
- (g) セネカ油 (seneca oil)
- (h) ココナツツ油
- (i) コーヒー油
- (j) 菜種油
- (k) コーン油
- (l) 綿実油
- (m) グリセリン
- (n) トリオレイン酸グリセリル
- (o) トリミリスチン
- (p) ジョジョバ油 (jojoba oil)
- (q) マカッサ油 (macassar oil)
- (r) ニーム油 (neem oil)
- (s) ヒマシ油
- (t) オリス根油 (orris root oil)

特表平3-502180 (7)

ルアルコールの Brij 92 がある。本発明の方法を実施するのに使用可能な他の溶媒には以下のものが含まれる。

- (a) テリク 17A2 (TERIC 17A2) のようなセチル-オレイルアルコールのエチルオキシレート化誘導体
- (b) テリク T2 (TERIC T2) のようなエチレンオキシドとトルール油との混合物
- (c) テリク 124 (TERIC 124) のような高分子量脂肪酸からの自己乳化 (self-emulsifying) 誘導体
- (d) モノオレイン酸ソルビタン
- (e) モノステアリン酸ソルビタン
- (f) セスキオレイン酸ソルビタン
- (g) POE ヘキサン脂肪酸エステル
- (h) アトラス G-70140 (ATRAS G-70140) のような POE セチルオレイルアルコール

- (i) アトマー 685 (ATMER 685) 非イオン界面活性剤
 - (j) POE (2) セチルアルコール
 - (k) POE (2) ステアシルアルコール
 - (l) シラソル EN-NB (CIRRASOL EN-NB) およびシラソル EN-HP (CIRRASOL EN-HP) のような POE 脂肪酸アルコール
 - (m) レネックス 702 (RENEX 702) のような POE (2) 合成一般 $\text{C}_{13}/\text{C}_{15}$ アルコール、が含まれる。
- アトラス (ATRAS)、アトマー (ATMER)、シラソル (CIRRASOL)、およびレネックス (RENEX) は登録商標である。

これらと同じ物質が、前記被覆流体、中空部流体、または

(u) ベニ油

(v) オレイン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、アラキドン酸、ペヘン酸、リグノセリン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、バクセン酸、以上のグリセリンエステル、と以上のナトリウム塩、カリウム塩、およびカルシウム塩との混合物

(v) ジオクチルフタレートおよび炭素原子 6 以上のアルコールによる他のフタル酸エステル

実施例 2

ヘキストポリプロピレン PPN1060F (Hoechst polypropylene PPN1060F) 5.2kg を、酸化防止剤エタノックス 330 0.2 kg を含むテリク K2 14.6 kg 中で溶解し、中空部形成流体、被覆流体、および冷却流体として大豆油を用いて温度 230℃ で押出した。この冷却流体の温度は 31.3℃ であった。

この繊維の大きさは、中空部径 332 μm、外径 671 μm であった。

最終成形繊維は、96 kPa において 106 ml/min/g、398 kPa において 367 ml/min/g、599 kPa において 478 ml/min/g の水透過率を有した。その細孔の平均寸法は 0.301 μm で、0.18 μm より大きい細孔が 90.7% を占めた。

実施例 3

ヘキストポリプロピレン PPN1060F 5.2kg を、酸化防止剤エタノックス 330 0.2 kg を伴うテリク N2 14.6 kg 中で溶解し、中空部形成流体、被覆流体、および冷却流体として大豆油を用いて温度 230℃ で押出した。この冷却流体の温度は 29.9℃

であった。

この繊維の大きさは、中空部径 324 μm 、外径 652 μm であった。

最終成形繊維は、96kPaにおいて126ml/min/m、398kPaにおいて420ml/min/m、599kPaにおいて543ml/min/mの水透過率を有した。その細孔の平均寸法は0.380 μm で、0.16 μm より大きい細孔が95.2%を占めた。

実施例4

ヘキストポリプロピレンPPH1060F 5.2kgを、酸化防止剤エタノックス330 0.2 kgを伴うテリクN2 14.6 kg中で溶解し、中空部形成流体、被覆流体、および冷却流体として大豆油を用いて温度 230℃で押出した。この冷却流体の温度は31.7℃であった。

この繊維の大きさは、中空部径 323 μm 、外径 640 μm であった。

最終成形繊維は、95kPaにおいて94ml/min/m、598kPaにおいて330ml/min/m、598kPaにおいて448ml/min/mの水透過率を有した。その細孔の平均寸法は0.310 μm で、0.16 μm より大きい細孔が87.9%を占めた。

実施例5

ヘキストポリプロピレンPPH1060F 5.2kgを、酸化防止剤エタノックス330 0.2 kgを伴うテリクN2 14.6 kg中で溶解し、中空部形成流体、被覆流体、および冷却流体として大豆油を用いて温度 230℃で押出した。この冷却流体の温度は31.8℃であった。

μm であった。

最終成形繊維は、95kPaで88ml/min/m、402kPaで288ml/min/m、600kPaで347ml/min/mの水透過率を有した。その細孔の平均寸法は0.270 μm で、0.16 μm より大きい細孔が80.1%を占めた。

実施例8

ヘキストポリプロピレンPPH1060F 5.2kgを、酸化防止剤エタノックス330 0.2 kgを伴うテリクN2 14.6 kg中で溶解し、中空部形成流体、被覆流体、および冷却流体として大豆油を用いて温度 230℃で押出した。この冷却流体の温度は、31.5℃であった。

この繊維の名目上の大きさは中空部径 310 μm 、外径 599 μm であった。

最終成形繊維は、96kPaにおいて52ml/min/m、397kPaにおいて241ml/min/m、598kPaにおいて305ml/min/mの水透過率を有した。その細孔の平均寸法は0.322 μm で、0.16 μm より大きい細孔が65.7%を占めた。

実施例9

シェルポリプロピレンLY6100 5.2kgを、酸化防止剤エタノックス330 0.2 kgを伴う大豆油 9.8kgとヒマシ油 4.6kgの混合物中で溶解し、これを中空部形成流体、被覆流体、および冷却流体として大豆油を用いて温度 195℃で押出した。この冷却流体の温度は26.2℃であった。

この繊維の名目上の大きさは中空部径 320 μm 、外径 650 μm であった。

特表平3-502180 (8)

この繊維の大きさは、中空部径 320 μm 、外径 627 μm であった。

最終成形繊維は、98kPaにおいて80ml/min/m、399kPaにおいて288ml/min/m、600kPaにおいて393ml/min/mの水透過率を有した。その細孔の平均寸法は0.260 μm で、0.16 μm より大きい細孔が80.9%を占めた。

実施例6

ヘキストポリプロピレンPPH1060F 5.2kgを、酸化防止剤エタノックス330 0.2 kgを伴うテリクN2 14.6 kg中で溶解し、中空部形成流体、被覆流体、および冷却流体として大豆油を用いて温度 230℃で押出した。この冷却流体の温度は30.5℃であった。

この繊維の大きさは、中空部径 325 μm 、外径 642 μm であった。

最終成形繊維は、98kPaにおいて73ml/min/m、399kPaにおいて288ml/min/m、600kPaにおいて393ml/min/mの水透過率を有した。その細孔の平均寸法は0.260 μm で、0.16 μm より大きい細孔が80.9%を占めた。

実施例7

ヘキストポリプロピレンPPH1060F 6.75 kgを、酸化防止剤エタノックス330 0.25kgを伴うテリクN2 18.25kg中で溶解し、中空部形成流体、被覆流体、および冷却流体として大豆油を用いて温度 230℃で押出した。この冷却流体の温度は、30.1℃であった。

この繊維の名目上の大きさは中空部径 320 μm 、外径 650

最終成形繊維はバブルポイント175kPaを有し、その細孔の平均寸法は0.3 μm で、0.16 μm より大きい細孔が87.4%を占めた。

実施例10

ヘキストポリプロピレンPPR1070 5.2 kgを、酸化防止剤エタノックス330 0.2 kgを伴う大豆油 9.8kgおよびヒマシ油 4.6kgの混合物中で溶解し、中空部形成流体、被覆流体、および冷却流体として大豆油を用いて温度 197℃で押出した。この冷却流体の温度は26.0℃であった。

この繊維の名目上の大きさは中空部径 320 μm 、外径 650 μm であった。

最終成形繊維はバブルポイント133kPaを有し、その細孔の平均寸法は0.45 μm で、0.16 μm より大きい細孔が100%を占めた。

実施例11

ヘキストポリプロピレンPPR1060F 5.2kgを、酸化防止剤エタノックス330 0.2 kgを伴う大豆油10.8kgおよびヒマシ油 5.0 kgの混合物中で溶解し、中空部形成流体、被覆流体、および冷却流体として大豆油を用いて温度 186℃で押出した。この冷却流体の温度は27.5℃であった。

この繊維の名目上の大きさは中空部径 320 μm 、外径 650 μm であった。

最終成形繊維はバブルポイント243kPaを有し、その細孔の平均寸法は0.19 μm で、0.16 μm より大きい細孔が86.2%を占めた。

実施例12

ヘキストポリプロピレンPPN1070 5.2 kgを、酸化防止剤エタノックス330 0.2 kgを伴うテリクN21 4.6 kg中で溶解し、中空部形成流体、被覆流体、および冷却流体として大豆油を用いて温度 196℃で押出した。この冷却流体の温度は25.4℃であった。

この繊維の名目上の大きさは中空部径 320 μm 、外径 650 μm であった。

最終成形繊維はバブルポイント140kPaを有し、その細孔の平均寸法は0.24 μm で、0.16 μm より大きい細孔が89.6%を占めた。

実施例13

ヘキストポリプロピレンPPN1070 4.8 kgを、酸化防止剤エタノックス330 0.2 kgを伴うテリクN2 15.0 kg中で溶解し、中空部形成流体、被覆流体、および冷却流体として大豆油を用いて温度 198℃で押出した。この冷却流体の温度は20.7℃であった。

この繊維の名目上の大きさは中空部径 320 μm 、外径 650 μm であった。

最終成形繊維はバブルポイント175kPaを有し、その細孔の平均寸法は0.23 μm で、0.16 μm より大きい細孔が82.8%を占めた。

実施例14

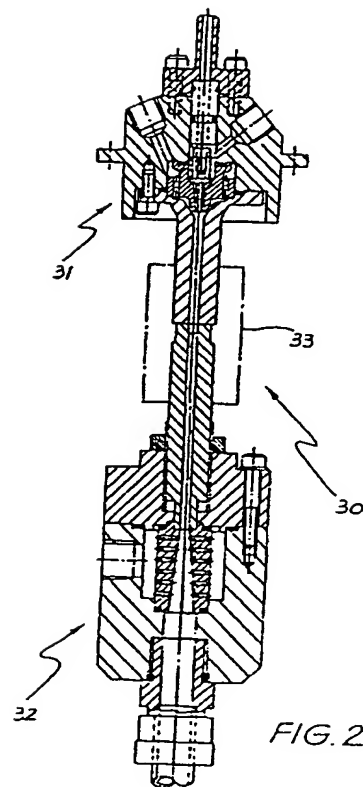
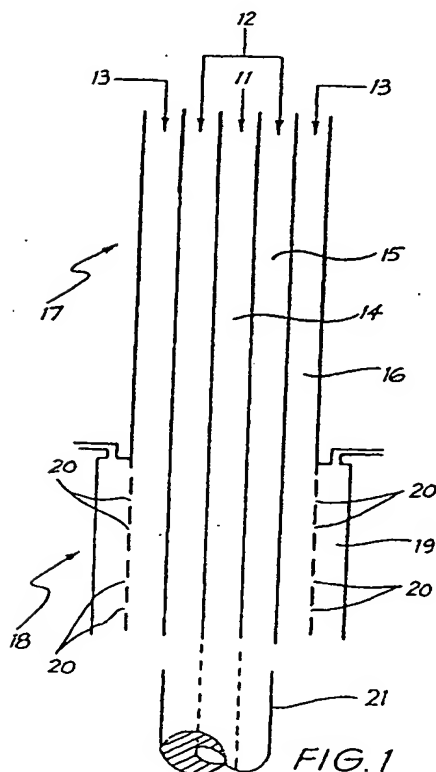
ヘキストポリプロピレンPPN1060F 4.8kgを、酸化防止剤エタノックス330 0.2 kgを伴うこれを中空部形成流体、

特表平3-502180 (9)

被覆流体、および冷却流体として大豆油を用いて温度 238℃で押出した。この冷却流体の温度は21.4℃であった。

この繊維の名目上の大きさは中空部径 320 μm 、外径 650 μm であった。

最終的な繊維はバブルポイント280kPaを有し、その細孔の平均寸法は0.18 μm で、0.16 μm より大きい細孔が81.4%を占めた。



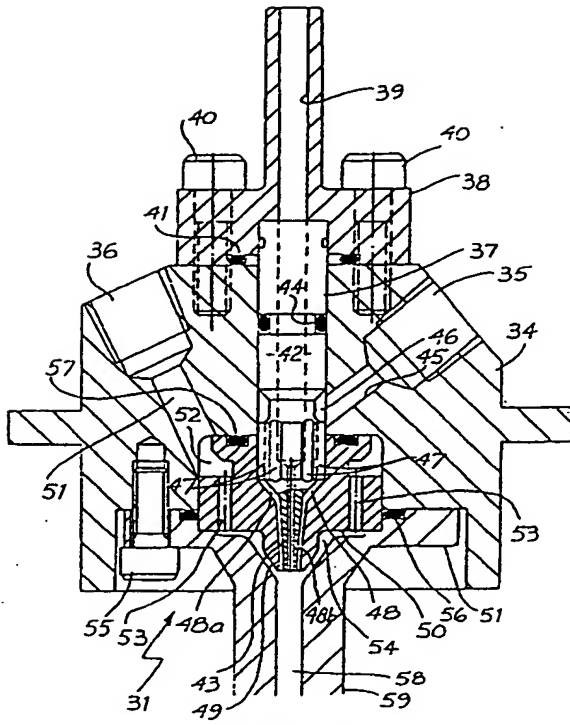


FIG. 3

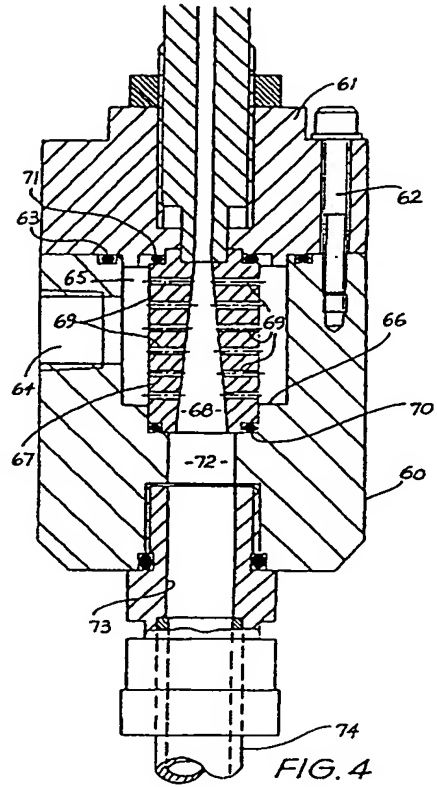


FIG. 4

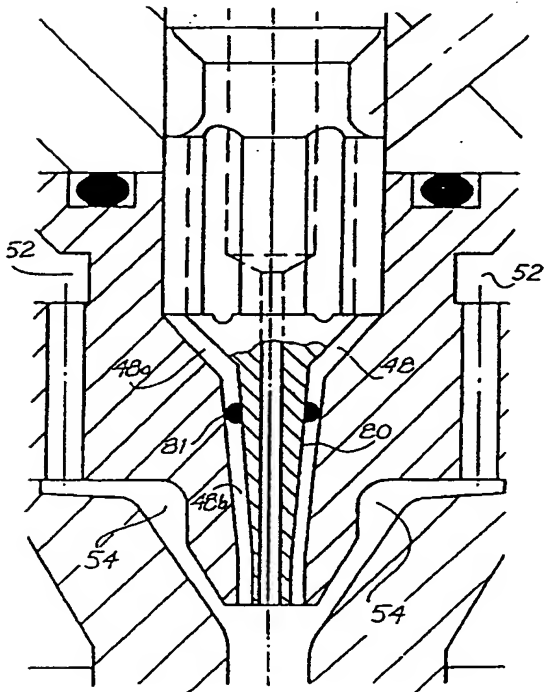


FIG. 5

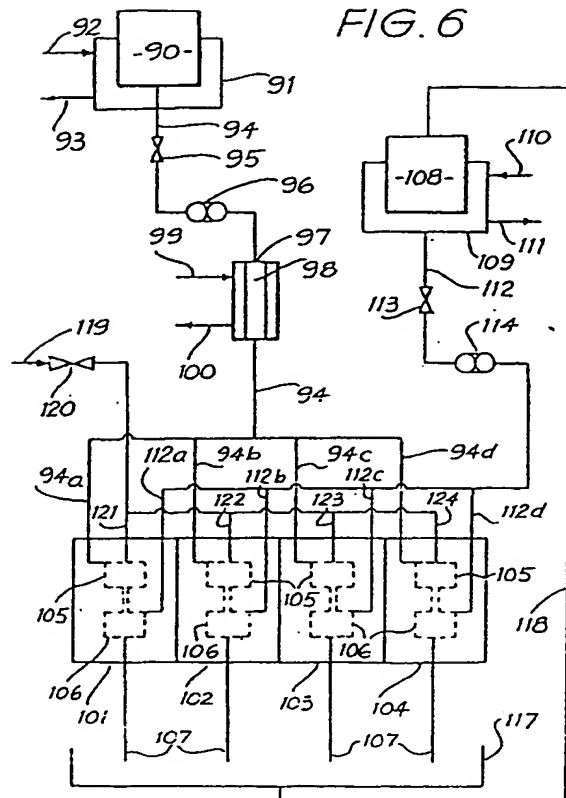


FIG. 6

特表平3-502180 (11)

REVISED
VERSION

国際調査報告

INDEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON
INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/JP 89/00480

International No. 89/00480

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (1) General Classification symbols only, indicate all 4
According to International Patent Classification (IPC) or to both national Classification and IPC
De. Cl. 6 BOLD 11/04, C03J 9/28, B23C 47/20 // EPCL 23:21, EPCL 30:04, B23C 47/83

2. FIELD SEARCHED

Classification System 1 Classification System 2
IPC BOLD 11/04; C03J 9/28, B23C 47/20

3. DOCUMENTS SEARCHED OTHER THAN PATENT DOCUMENTATION
No one found that such documents are included in the field searched 3

4. REFERENCES CITED TO THE INVENTION

Category	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant paragraph 10	Reference to Class No 13
1	U.S. 4,402,811 (Elliott) 26 April 1981 (21.04.81)	(1, 23-24, 47)
2	U.S. 4,284,763 (Salm) 12 July 1979 (20.07.79)	(1, 2, 47)
3	U.S. 4,284,763 (Salm) 12 July 1979 (20.07.79)	(23-24)
4	U.S. 4,284,763 (Salm) 12 July 1979 (20.07.79)	(23-24, 46)
5	U.S. 4,284,763 (Salm) 12 July 1979 (20.07.79)	(23-24)

5. SUMMARY OF THE INVENTION

6. STATEMENT OF THE INVENTOR

7. STATEMENT OF THE INVENTOR

8. STATEMENT OF THE INVENTOR

9. STATEMENT OF THE INVENTOR

10. STATEMENT OF THE INVENTOR

11. STATEMENT OF THE INVENTOR

12. STATEMENT OF THE INVENTOR

13. STATEMENT OF THE INVENTOR

14. STATEMENT OF THE INVENTOR

15. STATEMENT OF THE INVENTOR

16. STATEMENT OF THE INVENTOR

17. STATEMENT OF THE INVENTOR

18. STATEMENT OF THE INVENTOR

19. STATEMENT OF THE INVENTOR

20. STATEMENT OF THE INVENTOR

21. STATEMENT OF THE INVENTOR

22. STATEMENT OF THE INVENTOR

23. STATEMENT OF THE INVENTOR

24. STATEMENT OF THE INVENTOR

25. STATEMENT OF THE INVENTOR

26. STATEMENT OF THE INVENTOR

27. STATEMENT OF THE INVENTOR

28. STATEMENT OF THE INVENTOR

29. STATEMENT OF THE INVENTOR

30. STATEMENT OF THE INVENTOR

31. STATEMENT OF THE INVENTOR

32. STATEMENT OF THE INVENTOR

33. STATEMENT OF THE INVENTOR

34. STATEMENT OF THE INVENTOR

35. STATEMENT OF THE INVENTOR

36. STATEMENT OF THE INVENTOR

37. STATEMENT OF THE INVENTOR

38. STATEMENT OF THE INVENTOR

39. STATEMENT OF THE INVENTOR

40. STATEMENT OF THE INVENTOR

41. STATEMENT OF THE INVENTOR

42. STATEMENT OF THE INVENTOR

43. STATEMENT OF THE INVENTOR

44. STATEMENT OF THE INVENTOR

45. STATEMENT OF THE INVENTOR

46. STATEMENT OF THE INVENTOR

47. STATEMENT OF THE INVENTOR

48. STATEMENT OF THE INVENTOR

49. STATEMENT OF THE INVENTOR

50. STATEMENT OF THE INVENTOR

51. STATEMENT OF THE INVENTOR

52. STATEMENT OF THE INVENTOR

53. STATEMENT OF THE INVENTOR

54. STATEMENT OF THE INVENTOR

55. STATEMENT OF THE INVENTOR

56. STATEMENT OF THE INVENTOR

57. STATEMENT OF THE INVENTOR

58. STATEMENT OF THE INVENTOR

59. STATEMENT OF THE INVENTOR

60. STATEMENT OF THE INVENTOR

61. STATEMENT OF THE INVENTOR

62. STATEMENT OF THE INVENTOR

63. STATEMENT OF THE INVENTOR

64. STATEMENT OF THE INVENTOR

65. STATEMENT OF THE INVENTOR

66. STATEMENT OF THE INVENTOR

67. STATEMENT OF THE INVENTOR

68. STATEMENT OF THE INVENTOR

69. STATEMENT OF THE INVENTOR

70. STATEMENT OF THE INVENTOR

71. STATEMENT OF THE INVENTOR

72. STATEMENT OF THE INVENTOR

73. STATEMENT OF THE INVENTOR

74. STATEMENT OF THE INVENTOR

75. STATEMENT OF THE INVENTOR

76. STATEMENT OF THE INVENTOR

77. STATEMENT OF THE INVENTOR

78. STATEMENT OF THE INVENTOR

79. STATEMENT OF THE INVENTOR

80. STATEMENT OF THE INVENTOR

81. STATEMENT OF THE INVENTOR

82. STATEMENT OF THE INVENTOR

83. STATEMENT OF THE INVENTOR

84. STATEMENT OF THE INVENTOR

85. STATEMENT OF THE INVENTOR

86. STATEMENT OF THE INVENTOR

87. STATEMENT OF THE INVENTOR

88. STATEMENT OF THE INVENTOR

89. STATEMENT OF THE INVENTOR

90. STATEMENT OF THE INVENTOR

91. STATEMENT OF THE INVENTOR

92. STATEMENT OF THE INVENTOR

93. STATEMENT OF THE INVENTOR

94. STATEMENT OF THE INVENTOR

95. STATEMENT OF THE INVENTOR

96. STATEMENT OF THE INVENTOR

97. STATEMENT OF THE INVENTOR

98. STATEMENT OF THE INVENTOR

99. STATEMENT OF THE INVENTOR

100. STATEMENT OF THE INVENTOR

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for those particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report	Patent Family Numbers			
AU 72840/81	AR 228060 DE 3028718 ES 8205359 US 4708779	BR 8104510 EP 44405 IL 63302 ZA 8104857	CA 1181204 ES 503536 JP 57049467	
NO 8607283	EP 197996 US 4828773	JP 62500385	US 4778601	
AD 80564/87	US 4726989 JP 63161035	BR 8706462 ZA 8709306	EP 272542	
US 4401567	CA 1168812 JP 57066114 JP 56103857	DE 3161181 JP 63035776	EP 50399 US 4530609	
US 4248924	CA 1099464 GB 1506224	DE 2738705 JP 53030668	FR 2361251 US 4277429	
US 4110153	DE 2818991 JP 56016185	GB 2003786	JP 54090267	

END OF ANNEX

第1頁の続き

©Int. Cl. 3

識別記号

庁内整理番号

C 08 J 9/28

D 01 D 5/24

D 01 F 2/28

// C 08 L 23:12

Z 8415-4F

A 7438-4L

B 7199-4L

②発明者 コー, ボール・ソー・ホツク

オーストラリア国 ニュー・サウス・ウェールズ州 ノースミード, クリステイン・ストリート 26

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.